

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—1743

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 51/00  
69/00

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
7167—4 J  
7342—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)1月7日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 耐熱性熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭56—99255  
⑰ 出 願 昭56(1981)6月25日

⑱ 発 明 者 高亀寿  
市原市五井南海岸14番地日立化  
成工業株式会社五井工場内

⑲ 発 明 者 岡野泰行  
市原市五井南海岸14番地日立化

成工業株式会社五井工場内

⑲ 発 明 者 野村好弘  
市原市五井南海岸14番地日立化  
成工業株式会社五井工場内

⑳ 出 願 人 日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番  
1号

㉑ 代 理 人 弁理士 若林邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱性熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1.(A) 架橋アクリル系ゴム30～80重量部の存在下で、アクリロニトリル10～40重量部、スチレン30～90重量部およびメタクリル酸エステル0～60重量部であつて、全体が100重量部になるように配合される重合性単量体20～70重量部を共重合させて得られる共重合体1～40重量部。

(B) 架橋アクリル系ゴム3～10重量部の存在下で、 $\alpha$ -メチルスチレン40～80重量部、スチレン5～20重量部およびアクリロニトリル10～40重量部であつて、全体が100重量部になるように配合される重合性単量体90～97重量部を共重合させて得られる共重合体8～90重量部並びに

(C) 4・4'-ジオキシ-ジアリルアルカン系ポリカーボネート8～90重量部を含有し得る耐熱性熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐熱性および成形性のすぐれた耐候性、耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

従来、アクリロニトリル-ポリブタジエン系ゴム-スチレン三元共重合体組成物(ABS樹脂)は、耐衝撃性のすぐれた熱可塑性樹脂として、一般に知られている。しかし、ABS樹脂は、主鎖中に、化学的に不安定な二重結合を多く含有しているため、紫外線などによつて劣化しやすく耐候性に劣っていることも知られている。

このABS樹脂の欠点である耐候性を改良したものとして、主鎖中に二重結合をほとんど含有しないゴム状弾性体、代表的なものとしてアクリル系ゴムを使用したものが知られており、これらに関する多くの提案がなされている。

特開昭58-1743 (2)

しかしながら、これらの方法による熱可塑性樹脂には、実用的に見た場合、いくつかの課題があり、種々改良の余地が残されている。その一つは、耐熱性であり、比較的高温において、熱による変形のために寸法安定性が著しく損われる点である。

この耐熱性を改良する試みは、種々なされている。例えば、樹脂組成物の構成成分として、 $\alpha$ -メチルスチレンを導入して耐熱性を改良する方法である。しかし、この方法で製造された樹脂は耐熱性が向上する反面、成形性が著しく悪くなるという欠点があり、実用上有効な方法とはいえない。即ち、射出成形において成形温度、成形圧力を高くしても樹脂の流れが低いため金型への充填が困難であり、また、いちじるしく高い温度にさらされると熱分解、熱劣化が生じ、実用上成形温度には制約がある。一方、この樹脂の成形性が劣る欠点を改良するために、分子量を下げる目的で連鎖移動剤を多く使用したり、乳化重合に使用する乳化剤量を減らして

重合する方法を用いても満足な結果は得られない。すなわち、樹脂の流れ性は向上するが、それとともに、樹脂の耐熱性自体が低下してしまうからである。また、樹脂の分子量を下げないで流れ性を改良する方法としては、滑剤などを添加する方法があるが、この場合も、耐熱性の低下は避けられない。

また、 $\alpha$ -メチルスチレンを導入すると、衝撃強さが低下する。この低下した衝撃強さを改良するために、ゴム成分の含有量を増加させることが考えられるが、この場合、衝撃強さは向上する反面、流れ性が低下し、耐熱性も低下する傾向を示す。

一方、ポリカーボネートは、耐衝撃性、耐熱性共にすぐれているが、流動性が低く、成形性に難点があつた。この欠点を改良するために、従来、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂等を混合することが知られている。これらは、ポリカーボネートと均一に混合されやすく、成形性の改善効果があるか、耐熱性お

よび耐衝撃性を低下させるという欠点があつた。

本発明者等は、これらの点に注目し、 $\alpha$ -メチルスチレンを含む共重合体およびポリカーボネート樹脂を用いて、高い耐熱性を付与させた上、さらに成形性および耐衝撃性を高める方法について鋭意研究した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、従来技術では得ることができなかつた高い耐熱性を有すると同時に成形性にすぐれ、耐衝撃性にすぐれ、かつ、耐候性の良好な熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

本発明は、

(A) 架橋アクリル系ゴム30～80重量部の存在下で、アクリロニトリル10～40重量部、スチレン30～90重量部およびメタクリル酸エステル0～60重量部であつて、全体が100重量部になるように配合される重合性単量体20～70重量部を共重合させて得られる共重合体1～40重量部。

(B) 架橋アクリル系ゴム3～10重量部の存在下で、 $\alpha$ -メチルスチレン40～80重量部、スチレン5～20重量部およびアクリロニトリル10～40重量部であつて、全体が100重量部になるように使用される重合性単量体90～97重量部を共重合させて得られる共重合体8～90重量部並びに

(C) 4・4'-ジオキシジアルキルアルカン系ポリカーボネート8～90重量部を含有してなる耐熱性熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

本発明において、架橋アクリル系ゴムとは架橋されたアクリル酸アルキルエステル重合体である。

アクリル酸アルキルエステル重合体の製造に使用される単量体としては、アクリル酸-n-ブチルが特に適しているがアクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル等の炭素数1～13

個のアルキル基を有するものはすべて単独あるいは組み合わせて使用できる。単量体中、アクリル酸アルキルエステル以外の単量体（例えば、アクリロニトリル、スチレン、メチルメタクリレート等）が50重量%以下使用されてもよい。このような単量体が多くなる耐衝撃性が低下するので好ましくない。又、このアクリル酸アルキルエステル重合体は、架橋された（交叉結合した）重合体であることが必要であり、交叉結合していないものを使用すると、耐衝撃性が低く外觀の悪い成形品しか得られない。このアクリル酸アルキルエステル重合体に交叉結合を導入する為にアクリル酸アルキルエステルと共重合可能な2個以上の官能基を有する多官能性モノマーを共重合させる。これによりゴム弾性のすぐれた架橋アクリル系ゴムが得られる。この多官能性モノマーとしてはトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、トリアクリルホルマール、エチレングリコールジメタクリレート等の多価ビニル化

メタクリル酸エステル 0～60重量%  
であつて全体が100重量%になるように配合される重合性単量体20～70重量部をグラフ共重合させて得られる。ここで、架橋アクリル系ゴム／重合性単量体が重量比で80／20を越えると本発明に係る樹脂組成物の熱変形温度が低下し、30／70未満では本発明に係る樹脂組成物の衝撃強さが低下する。また、重合性単量体中、アクリロニトリルが10重量%未満では本発明に係る熱変形温度が低下し、40重量%を越えると流れ性が著しく低下すると共に樹脂が黄色に着色してくる。また、スチレンは流れ性をよくするために使用され、その使用範囲はアクリロニトリルに応じて変わる。しかし、スチレンが30重量%未満になると流れ性が低下するので好ましくない。また、メタクリル酸エステルが60重量%を越えると耐衝撃性が低下し、好ましくない。メタクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアルキルメタクリレートがあ

### 特開昭58-1743 (3)

合物や多価アリル化合物が有効であるが、この中でも特に、トリアリルイソシアヌレートとトリアリルシアヌレートが最もすぐれている。この多官能性モノマーの添加量は、0.5～5重量%が適当であり、0.5重量%未満では十分な架橋度が得られず5重量%を越えると架橋度が過剰で、いずれも十分な耐衝撃性を付与することができない傾向にある。

上記アクリル酸アルキルエステル重合体に交叉結合を導入するには、有機過酸化物により架橋してもよい。

上記アクリル酸アルキルエステル重合体を製造するための重合法としては、特に制限されることなく、公知の方法で製造される。例えば、乳化重合により得られる。

本発明における共重合体(A)は上記架橋アクリル系ゴム30～80重量部の存在下に、

アクリロニトリル	10～40重量%
スチレン	30～90重量%
および	

る。

本発明における共重合体(B)は、上記架橋アクリル系ゴム3～10重量部の存在下に、

α-メチルスチレン	40～80重量%
スチレン	5～20重量%
および	

アクリロニトリル 10～40重量%  
を全体が100重量%になるように配合される重合性単量体90～97重量部を共重合して得られるものである。ここで、架橋アクリル系ゴム／重合性単量体が重量比で3／97未満であると本発明に係る樹脂組成物の衝撃強さが低下し、10／90を越えると熱変形温度が低下する。また、重合性単量体中、α-メチルスチレンが40重量%未満では熱変形温度が低下し、80重量%を越えると衝撃強さが低下する。スチレンが5重量%未満では流れ性が低下し、20重量%を越えると熱変形温度が低下する。アクリロニトリルが10重量%未満では熱変形温度が低下し、40重量%を越えると流れ性が低下

し、樹脂の色相も黄色を帯びるようになる。

共重合体(A)および共重合体(B)において、架橋アクリル系ゴムの存在下に重合性単量体を共重合させる際に、該重合性単量体の一部として、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メタクリル酸エステルおよびアクリロニトリル以外の共重合可能なビニル単量体、例えば、クロロステレン、ビニルトルエン、 $\epsilon$ -ブチルスチレン等を該重合性単量体中20重量%以下の量で使用してもよい。これらの量が多すぎると本発明により得られる樹脂組成物の特性上好ましくない。

4・4'-ジオキシジアリルアルカン系ポリカーボネート(C)としては2・2'-(4・4'-ジヒドロキシジフェニル)-プロパンのカーボネートで、その製造法としては4・4'-ジヒドロキシジアリルプロパンを用い、苛性アルカリ水溶液及び溶剤の存在下にホスゲンを吹き込んで製造するホスゲン法、4・4'-ジヒドロキシジアリルプロパンと炭酸ジエステルとを触媒存在下にエステル交換させて製造するエステル交換

法等がある。

本発明において、(A)、(B)および(C)成分は、

(A)が1~40重量部、

(B)が8~90重量部、

および

(C)が8~90重量部、

の割合になるように使用される。ここで(A)成分が少なすぎると衝撃強さが低下し、多すぎると耐熱性が低下する。(B)成分が少なすぎると流れ性が低下し、多すぎると耐衝撃性が低下する。また、(C)成分が少なすぎると衝撃強さおよび耐熱性が低下し、多すぎると流れ性が低下する。

本発明による樹脂組成物のうち(A)及び(B)は、必要に応じて少量の他のビニルモノマーを共重合させてもよく、また樹脂組成物には、必要に応じて公知の他のポリマ、滑剤、各種の安定剤、顔料、各種有機及び無機繊維等を含有してもよい。

#### 製造例1

(架橋アクリルゴムラテックスの製造例) \*

アクリル酸ブチル88部、トリアリルイソシア

ナレート2部、過硫酸カリウム1部、重硫酸ナトリウム0.2部、オレイン酸ナトリウム20部、脱イオン水200部を反応容器に入れ、窒素気流中60℃で4時間重合させ、その後80℃で3時間重合させた。

#### 製造例2

(共重合体(a)ラテックスの製造例)

アクリロニトリル15部、スチレン35部、製造例1で得られた架橋アクリル系ゴムラテックス50部(固形分で)、キニメンハイドロパーオキサイド0.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1部、ロングリット0.5部、脱イオン水200部を反応容器に入れ、窒素気流中60℃で5時間重合させた。

#### 製造例3

(共重合体(b)ラテックスの製造例)

アクリロニトリル28.5部、スチレン9.5部、 $\alpha$ -メチルスチレン57部、 $\epsilon$ -ドデシルメルカプタン0.5部、製造例1で得た架橋アクリル系ゴムラテックス5部(固形分で)、ドデシルベンゼ

ンスルホン酸ソーダ1部、過硫酸カリウム0.2部、脱イオン水200部を反応容器に入れ、窒素気流中60℃で10時間重合させた。

#### 実施例1

共重合体(a)のラテックス8部(固形分で)と共重合体(b)のラテックス42部(固形分で)を混合し、1%硫酸マグネシウム温水溶液中へ滴下して塩析した後、脱水乾燥した。得られた粉末をポリカーボネート(バンライトL-1250Z市人化成(株)商品名)50部を混合後、押出機でペレット化し、物性を測定した。

#### 実施例2

共重合体(a)と共重合体(b)とポリカーボネートとの混合割合を下記のように行ない、その他は実施例1と同じ方法を用いた。

共重合体(a)	15部(固形分で)
共重合体(b)	60部(固形分で)
ポリカーボネート	25部

#### 実施例3

共重合体(a)と共重合体(b)とポリカーボネートと

の混合割合を下記のように行ない、その他は実施例 1 と同じ方法を用いた。

共重合体(a)	8 部 (固形分で)
共重合体(b)	3 0 部 (固形分で)
ポリカーボネート	6 2 部

#### 実施例 4

共重合体(a)と共重合体(b)とポリカーボネートとの混合割合を下記のように行ない、その他は実施例 1 と同じ方法を用いた。

共重合体(a)	1 5 部 (固形分で)
共重合体(b)	3 5 部 (固形分で)
ポリカーボネート	5 0 部

#### 製造例 4

(共重合体(c)ラテックスの製造例)

製造例 1 で得た架橋アクリル系ゴムラテックス 6 0 部 (固形分で)、アクリロニトリル 1 2 部、スチレン 2 8 部、キユメンハイドロパーオキシド 0.5 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 1 部、ロンガリット 0.5 部、脱イオン水 2 0 0 部とした他は製造例 4 と同じ方法で用いて共重合体(c)

ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	1.5 部
過硫酸カリウム	0.1 5 部
脱イオン水	2 0 0 部

上記配合で 7 5 °C で 6 時間重合させた。この後、塩析により樹脂粉末を得て、分離乾燥した。

#### 製造例 6

(共重合体(e)の製造例)

アクリロニトリル	2 5.5 部
スチレン	8.5 部
α-メチルスチレン	5 1 部
1-ドデシルメルカプタン	0.5 部
架橋アクリル系ゴムラテックス	1 5 部 (固形分で)
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	1 部
過硫酸カリウム	0.2 部
脱イオン水	2 0 0 部

上記配合で、7 5 °C で 6 時間重合させた。この後、塩析により樹脂粉末を得て、分離乾燥した。

#### 製造例 7

(共重合体(f)の製造例)

のラテックスを得た。

#### 実施例 5

共重合体(a)のラテックスの代わりに共重合体(c)のラテックスを使用し、実施例 1 と同様にしてペレット化し、物性を測定した。

#### 実施例 6

共重合体(b)、共重合体(c)およびポリカーボネートの混合割合を

共重合体(c)	1 5 部 (固形分で)
共重合体(b)	6 0 部 (固形分で)
ポリカーボネート	2 5 部

とした他は実施例 5 と同様の方法を用いた。

#### 製造例 5

(共重合体(d)の製造例)

架橋アクリル系ゴムラテックス	1 1.7 5 部 (固形分で)
アクリロニトリル	2 6.5 部
スチレン	1 3.3 5 部
α-メチルスチレン	4 8.5 部
1-ドデシルメルカプタン	1.0 部

製造例 3 において、架橋アクリル系ゴムを用いない以外は、製造例 3 と同様に行なつた。このうち、塩析により、樹脂粉末を得て、分離乾燥した。

#### 比較例 1

製造例 5 で得た共重合体(d) 5 0 部とポリカーボネート (バンライト E-1 2 5 0 Z, 帝人化成株式会社商品名) 5 0 部を混合し、押出し機でペレット化し、物性を測定した。

#### 比較例 2

製造例 6 で得た共重合体(e)を共重合体(d)に代えた以外は比較例 1 と同様にした。

#### 比較例 3

製造例 7 で得た共重合体(f)を共重合体(d)に代えた以外は比較例 1 と同様にした。

実施例 1 ~ 6, 比較例 1 ~ 3 の諸特性を表 1 に示す。

表 1 にみられるように本発明に基づく実施例は従来の比較例と較べると、熱変形温度、耐水性、耐衝撃性のいずれも高い値を持つバランスのとれた特性を示していることがわかる。

表 1 特性

	熱変形温度 (°C)	流れ性 ( $\times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{sec}$ )	アイゾット衝撃強さ (kg-cm/cm)
実施例 1	120	2.5	10.5
" 2	116	3.0	11.0
" 3	123	2.1	17.3
" 4	121	2.3	13.1
" 5	120	2.7	12.0
" 6	117	3.1	13.3
比較例 1	107	3.2	3.5
" 2	109	0.3	10.2
" 3	113	0.1	3.3
備考	ASTM D-648	高化式フローテスト 荷重 2.0 kg 温度 220°C ノズル 1mmφ×2mm	ASTM D-256

本発明に係る耐熱性熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性だけでなく、成形性、耐衝撃性、耐候性に優れる。